

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-034807

(43)Date of publication of application : 10.02.1998

---

(51)Int.CI.

B32B 9/00  
C08H 1/00  
C08L 1/02  
C08L 3/02  
C08L 29/04

---

(21)Application number : 08-198599

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 29.07.1996

(72)Inventor : YAGINUMA MASAKI  
MACHIDA TOSHINORI

---

## (54) BIODEGRADABLE PLASTIC WITH BARRIER PROPERTY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a plastic which is degradable with microorganisms and bacteria and has high barrier properties and excellent colorless transparency by forming a thin film layer consisting of silicon oxide and metal fluoride on a polysaccharide-contg. biodegradable plastic.  
**SOLUTION:** A thin film layer consisting of silicon oxide and metal fluoride is formed on one face or both faces of a polysaccharide-contg. biodegradable plastic to obtain a biodegradable plastic with barrier properties being suitably used as a packaging material for foods and an industrial material. In this case, a protein is incorporated in the biodegradable plastic and as the metal fluoride of the thin film layer, one or two or more compd. selected from magnesium fluoride, calcium fluoride, strontium fluoride, barium fluoride, sodium fluoride and aluminum fluoride are used. In addition, the ratio of compsn. of silicon oxide/metal fluoride constituting the thin film layer is 99.5–80mol%/0.5–20mol%.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.05.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than withdrawal  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application] 12.12.2003

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The biodegradable plastic which has the barrier nature which comes to form in one side or both sides containing polysaccharide of a biodegradable plastic (A) the thin film layer (B) which consists of silicon oxide and a metal fluoride.

[Claim 2] The biodegradable plastic which has the barrier nature according to claim 1 to which a biodegradable plastic (A) is characterized by containing protein further.

[Claim 3] The biodegradable plastic which has the barrier nature according to claim 1 or 2 whose metal fluoride of a thin film layer (B) is a kind chosen from magnesium fluoride, a calcium fluoride, strontium fluoride, barium fluoride, a sodium fluoride, and aluminum fluoride, or two sorts or more.

[Claim 4] The biodegradable plastic to which the presentation ratio of the silicon oxide / metal fluoride which constitutes a thin film layer (B) has the barrier nature of a publication in 99.5 - 80-mol %/0.5 - 20-mol claim 1 which is % thru/or, and 3 any 1 terms.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**DETAILED DESCRIPTION**

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention can be biodegraded with a microorganism, a bacillus, etc. and relates to the plastics which has advanced barrier nature and transparent and colorless nature. The biodegradable plastic which has the barrier nature of this invention is suitably used as materials, such as packing materials, such as food, drugs, tobacco, an electronic ingredient, and cosmetics, and industry, agriculture.

[0002]

[Description of the Prior Art] Plastics has the outstanding properties, such as lightweight nature, safety, corrosion resistance, electric insulation, and a moldability, and is produced and consumed by the large quantity in industrial [ at large / various ]. However, once it is used, even if it is few and is the case where it is recycled, being recycled becomes trash eventually and it needs a certain disposal. Although incineration or reclamation is in use when carrying out ultimate disposal of the plastics, the pollution problem accompanying it is taken up and the interest is increasing globally. Then, research of the plastics decomposed by natural environment is progressing.

[0003] For example, the gas barrier nature water soluble film characterized by the metal vacuum evaporationo layer existing in the film-like base material which consists of a water soluble polymer compound is indicated by JP,5-170888,A. Since the metal vacuum evaporationo layer exists, this film has gas barrier nature and weatherability, and a base material film biodegrades it by the microorganism further, and it has the description that a metal vacuum evaporationo layer is recoverable. However, the metal vacuum evaporationo layer was opaque, and when goods were packed, it had the fault that contents could not be seen.

[0004] On the other hand, the vacuum evaporationo film of a silicon oxide is not so opaque as aluminum Tomari or an aluminum vacuum evaporationo film, and it is put in practical use by the packing material which shows contents in order to space a visible ray. In the package field centering on food, specifically, the vacuum evaporationo film of silicon oxide is developed as "a high gas barrier film" so that it may be indicated by JP,49-41469,A, JP,59-51051,A, JP,61-33936,A, JP,61-279134,A, JP,62-103139,A, JP,1-297237,A, JP,5-239622,A, etc. However, these base material films do not have biodegradability, and since the disposal approach is either incineration or reclamation, it has led to environmental destruction.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] A microorganism, a bacillus, etc. decompose and the object of this invention is in offer of the plastics which is excellent in advanced barrier nature and transparent and colorless nature.

[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention persons resulted in a header and this invention that the plastics which decomposes into the biodegradable plastic containing polysaccharide with a microorganism, a bacillus, etc., and is excellent in it at advanced barrier nature and transparent and colorless nature by forming the thin film layer which consists of a silicon oxide and a metal fluoride was

obtained.

[0007] That is, this invention relates to the biodegradable plastic which has the barrier nature which comes to form in one side or both sides containing polysaccharide of a biodegradable plastic (A) the thin film layer (B) which consists of silicon oxide and a metal fluoride. Moreover, this invention relates to the biodegradable plastic which has the above-mentioned barrier nature to which a biodegradable plastic (A) is characterized by containing protein further. Furthermore, this invention relates to the biodegradable plastic which has the above-mentioned barrier nature whose metal fluoride of a thin film layer (B) is a kind chosen from magnesium fluoride, a calcium fluoride, strontium fluoride, barium fluoride, a sodium fluoride, and aluminum fluoride, or two sorts or more. Furthermore, this invention relates to the biodegradable plastic in which the presentation ratio of the silicon oxide / metal fluoride which constitutes a thin film layer (B) has 99.5 - 80-mol %/0.5 - the 20-mol above-mentioned barrier nature which is %.

[0008] A biodegradable plastic (A) contains protein polysaccharide and if needed, and is decomposition or plastics which collapses in pieces with the enzyme by the bacillus and microorganism in soil. Starch, a cellulose, glycogen, etc. are mentioned as polysaccharide. The starch obtained from rice, wheat, an soybean, corn, a potato, etc. as starch and the cellulose obtained from pulp, a cotton linter, etc. as a cellulose are mentioned in more detail. Zein, a glutelin, casein, a collagen, gelatin, etc. are mentioned as protein.

[0009] A biodegradable plastic (A) may contain monosaccharides, such as synthetic macromolecules, such as polyvinyl alcohol which has biodegradability, polyester, polyurethane, and the poly caprolactone, and a galactose, a glucose, fructose. Moreover, the biodegradability polyester which a microorganism produces may be contained. Furthermore, a biodegradable plastic (A) may be contained, as long as it has with a glycerol etc. as a plasticizer and it has inorganic substances, such as waste, such as a sawdust, bark, and a newspaper, and clay, carbon black, fly ash, vegetable oil, etc. with a natural product as a bulking agent.

[0010] Moreover, a biodegradable plastic (A) may contain the synthetic macromolecule which does not have biodegradability. However, since neither a bacillus nor a microorganism decomposes, the synthetic macromolecule which does not have biodegradability must be the magnitude which does not pose a problem even if it disperses in a nature. A biodegradable plastic (A) is the object fabricated in the configuration (a film, a sheet, a tray, a bottle, tubular \*\*) of a request of the above-mentioned combination structure by the conventional well-known approaches, such as the calender method, a tubular film process, T pressure die casting, an injection-molding method, an extrusion method, a blow molding method, and a vacuum press method, and how of a configuration does not ask it. Moreover, the laminating of congener or the biodegradable plastic of a different kind may be carried out to a biodegradable plastic (A) through well-known adhesives.

[0011] Corona treatment, plasma treatment, and the thing by which flame treatment is carried out are sufficient as a biodegradable plastic (A) beforehand because of adhesive grant. Moreover, coating of the \*\*\*\*\* of organic systems, such as a surfactant system and a polyelectrolyte system, may be carried out beforehand. Although the thickness of a biodegradable plastic (A) varies with an application, the range of 6-500 micrometers is desirable.

[0012] the silicon oxide which constitutes a thin film layer (B) will be limited especially if it is within the limits called by SiO<sub>X</sub> (X= 1.0 or more and less than 2.0) -- not having -- SiO, Si 2O<sub>3</sub>, and Si 3O<sub>4</sub> etc. -- it is contained. Moreover, as long as it is the range which does not have an adverse effect in physical properties, the cooxide of a magnesium oxide, an aluminum oxide, a magnesium oxide, and an oxidation silicon may be included. When using together the cooxide of a magnesium oxide, a silicon oxide, and a magnesium oxide to a silicon oxide, the mixing ratio is a silicon oxide / magnesium oxide, or about cooxide =99.5-80 mol %/0.5 mol %-20 mol %.

[0013] As a metal fluoride which constitutes a thin film layer (B), magnesium fluoride, a calcium fluoride, strontium fluoride, barium fluoride, a sodium fluoride, aluminum fluoride, etc. are mentioned. Especially, magnesium fluoride, a calcium fluoride, and especially aluminum fluoride are desirable. The presentation ratio of the silicon oxide / metal fluoride which constitutes a thin film layer (B) has 99.5 -

80-mol %/0.5 - the desirable 20-mol range of %, and 95 - 90-mol %/5 - its the ten-mol range of % are especially desirable.

[0014] As for a thin film layer (B), it is desirable to form on a direct biodegradable plastic (A) by the vacuum thin film forming method. As a vacuum thin film forming method, either a rolling-up continuous method or a sheet method may be used, and the plasma CVD which is the vacuum deposition, the ion plating, sputtering, etc. and the CVD method which are PVD can be used. Furthermore, if the vacuum evaporationo droplet called a splash during the vacuum evaporationo does not occur as the heating approach of vacuum deposition, or if few to extent removed convenient, there is especially no limit and it can use the well-known heating approaches, such as high-frequency induction heating, resistance heating, and electron ray heating. Although the general crucible method as an evaporation source of vacuum deposition may be used, the method which carries out supply blowdown of the evaporation raw material indicated by JP,1-252768,A continuously is also applicable.

[0015] When it changes into the condition of a thin film, that inorganic compounds, such as a silicon oxide, a metal fluoride, silicon, and an organic silicon compound, and the organic compound of the raw material of the film formed are independent or any of mixture is [ that the silicon oxide and the metal fluoride have just combined almost ] sufficient as the thin film layer (B) formed on a biodegradable plastic (A). That is, even if it uses mixture of silicon oxide and a metal fluoride as a raw material and makes a thin film layer (B) form on a direct biodegradable plastic (A) by approaches, such as vacuum deposition Or vacuum deposition is carried out, carrying out fluoride. moreover, the compound containing a metal or a metal like an organometallic compound -- oxidation -- also as a thin film layer (B) Moreover, a metal fluoride and a silicon are made to form with vacuum deposition on a biodegradable plastic (A), the vacuum evaporationo layer is oxidized and an after process is available also as a thin film layer (B). Especially if it is the approach of processing in the usable temperature requirement of a biodegradable plastic (A) as the approach of oxidation treatment, it is not limited, but the oxygen gas introducing method under vacuum evaporationo, an electrodischarge treatment method, the oxygen plasma method, the oxidizing [ thermally ] method, etc. are raised.

[0016] Although the thickness of a thin film layer (B) is selected according to the biodegradable plastic (A) to be used, its 50-2000A is desirable. It is 100-1500A still more preferably, and especially 300-1200A is desirable. If the need function of a thin film layer is obtained eventually, a double laminating and a multilayer are sufficient as the thin film layer (B) formed, and even if it carries out the laminating of the silicon oxide metallurgy group fluoride of different species, it will not be cared about.

[0017]

[Example] Hereafter, although this invention is further explained to a detail based on an example, this invention is not limited to the following examples. In addition, the test method in an example is as follows.

Light transmission: The spectrophotometer "U-best30" of Jasco Corp. was used, and the permeability in the wavelength of 400nm and 600nm was measured. In addition, a reference is the plastic film (un-vapor-depositing) used for vacuum evaporationo.

Oxygen-gas permeability: ASTM D Based on 3985, it measured under the conditions of 25 degrees C and 100%RH using OXTRAN-TWIN of a U.S. modern control company.

Moisture vapor transmission: JIS Z Based on 0208, it measured under the conditions of 40 degrees C and 90%RH using the calcium chloride (anhydrous).

biodegradation rate: -- ASTM D 5338 (aerobic biodegradation in the inside of the managed compost) -- being based -- 20 days and 40 days after -- CO<sub>2</sub> an yield -- measuring -- CO<sub>2</sub> CO<sub>2</sub> to a theoretical yield generated actually an amount -- it asked for (%) comparatively.

[0018] [Example 1] The stirring dissolution was carried out so that a galactose, potato starch, and a glycerol might be blended at 10 % of the weight, 85 % of the weight, and 5% of the weight of a rate and solid content might become 3 % of the weight at a boiling water. It condensed after the dissolution until solid content became 8% of the weight by reduced pressure simple distillation at 110 degrees C.

Spreading desiccation of this was carried out with the doctor knife on the 130-degree C heat calender roller at homogeneity, and the unstretched film was obtained. Furthermore, it extended with the 70-

degree C heat roller in the die-length direction, and the film with a thickness of 45 micrometers was obtained. The vacuum evaporator of the continuation rolling-up type resistance heating method of the method which carries out supply blowdown of the evaporation raw material indicated by JP,1-252768,A continuously was used for one side of the obtained film, and heating vacuum deposition of the mixture (mixing ratio % of 44 mols :44-mol % :12-mol %) of a silicon, a silicon dioxide, and magnesium fluoride was carried out to it at 1350 degrees C (thickness is about 1200A). The degree of vacuum at that time was  $3 \times 10^{-4}$  torr.

[0019] [Example 2] A galactose, potato starch, zein, and glycerol Heating vacuum deposition of the mixture (mixing ratio % of 44 mols :44-mol % :12-mol %) of a silicon, a silicon dioxide, and magnesium fluoride was carried out to both sides of a film with a thickness of 40 micrometers which blended at 10 % of the weight, 84 % of the weight, 3 % of the weight, and 3% of the weight of a rate, and was obtained by the same approach as an example 1 at 1350 degrees C using the same vacuum evaporator as an example 1 (the thickness of each class is about 1200A). The degree of vacuum at that time was  $3 \times 10^{-4}$  torr.

[0020] [Example 3] Starch was used as the principal component and heating vacuum deposition of the mixture (mixing ratio % of 44 mols :44-mol % :12-mol %) of a silicon, a silicon dioxide, and magnesium fluoride was carried out to the microorganism at 1350 degrees C at one side of a biodegradability film (the "Mater-Bi film" by the Japanese synthetic chemistry company) with a thickness of 35 micrometers which uses the denaturation polyvinyl alcohol of perfect resolvability as an accessory constituent using the same vacuum evaporator as an example 1 (thickness is about 1000A). The degree of vacuum at that time was  $3 \times 10^{-4}$  torr.

[0021] [Example 4] Heating vacuum deposition of the mixture (mixing ratio % of 98 mols :two-mol %) of a silicon monoxide and magnesium fluoride was carried out to both sides of the same biodegradability film "the Mater-Bi film" with a thickness of 35 micrometers as an example 3 at 1300 degrees C using the same vacuum evaporator as an example 1 (the thickness of each class is about 1000A). The degree of vacuum at that time was  $4 \times 10^{-4}$  torr.

[0022] [Example 5] To one side of the same biodegradability film "the Mater-Bi film" with a thickness of 35 micrometers as an example 3, it is sheet method vacuum evaporationo equipment (product made from ULVAC "EBH-6"). It used and heating vacuum deposition of the mixture (mixing ratio % of 42 mols :42-mol % :four-mol % :12-mol %) of magnesium fluoride was carried out to a silicon, a silicon dioxide, and forsterite ( $\text{SiO}_2$  and  $2\text{MgO}$ : cooxide of a silicon dioxide and a magnesium oxide) at 1350 degrees C (thickness is about 800A). The degree of vacuum at that time was  $3 \times 10^{-4}$  torr.

[0023] [Example 6] Heating vacuum deposition of the mixture (mixing ratio % of 48 mols :48-mol % :four-mol %) of a silicon, a silicon dioxide, and a calcium fluoride was carried out to one side of the same biodegradability film "the Mater-Bi film" with a thickness of 35 micrometers as an example 3 at 1330 degrees C using the vacuum evaporator which changed into the electron ray heating method the heating method of the evaporation source of the vacuum evaporator used in the example 1 from the resistance heating method (thickness is about 1000A). The degree of vacuum at that time was  $5 \times 10^{-4}$  torr.

[0024] [Example 7] Heating vacuum deposition of the mixture (mixing ratio % of 60 mols :40-mol %) of a silicon monoxide and strontium fluoride was carried out to one side of the same biodegradability film "the Mater-Bi film" with a thickness of 35 micrometers as an example 3 at 1370 degrees C using the same vacuum evaporationo equipment as an example 5 (thickness is about 1000A). The degree of vacuum at that time was  $4 \times 10^{-4}$  torr.

[0025] [Example 8] Heating vacuum deposition of the mixture (mixing ratio % of 95 mols :five-mol %) of a silicon monoxide and barium fluoride was carried out to one side of the same biodegradability film "the Mater-Bi film" with a thickness of 35 micrometers as an example 3 at 1350 degrees C using the same vacuum evaporationo equipment as an example 1 (thickness is about 1000A). The degree of vacuum at that time was  $3 \times 10^{-4}$  torr.

[0026] [Example 9] Heating vacuum deposition of the mixture (mixing ratio % of 44 mols :44-mol % :12-mol %) of a silicon, a silicon dioxide, and a sodium fluoride was carried out to one side of the

same biodegradability film "the Mater-Bi film" with a thickness of 35 micrometers as an example 3 at 1350 degrees C using the same vacuum evaporationo equipment as an example 1 (thickness is about 1200A). The degree of vacuum at that time was  $3 \times 10^{-4}$  torr.

[0027] [Example 10] Heating vacuum deposition of the mixture (mixing ratio % of 44 mols :44-mol % :12-mol %) of silicon, a silicon dioxide, and aluminum fluoride was carried out to both sides of the same biodegradability film "the Mater-Bi film" with a thickness of 35 micrometers as an example 3 at 1350 degrees C using the same vacuum evaporationo equipment as an example 1 (the thickness of each class is about 1200A). The degree of vacuum at that time was  $5 \times 10^{-4}$  torr.

[0028] [Example 1 of a comparison] Biodegradability film with a same thickness [ the / as an example 1 ] of 45 micrometers (with no thin film layer).

[Example 2 of a comparison] Biodegradability film with a same thickness [ the / as an example 3 ] of 35 micrometers "the Mater-Bi film" (with no thin film layer).

[0029] [Example 3 of a comparison] Heating vacuum deposition of the mixture (mixing ratio % of 50 mols :50-mol %) of a silicon and a silicon dioxide was carried out to one side of the same biodegradability film "the Mater-Bi film" with a thickness of 35 micrometers as an example 3 at 1400 degrees C using the same vacuum evaporationo equipment as an example 1 (thickness is about 800A). The degree of vacuum at that time was  $5 \times 10^{-4}$  torr.

[0030] [Example 4 of a comparison] Heating vacuum deposition of the magnesium fluoride was carried out to both sides of the same biodegradability film "the Mater-Bi film" with a thickness of 35 micrometers as an example 3 at 1300 degrees C using the same vacuum evaporationo equipment as an example 1 (the thickness of each class is about 800A). The degree of vacuum at that time was  $2 \times 10^{-4}$  torr.

[0031] [Example 5 of a comparison] Heating vacuum deposition of the aluminum was carried out to both sides of the same biodegradability film "the Mater-Bi film" with a thickness of 35 micrometers as an example 3 at 1100 degrees C using the same vacuum evaporationo equipment as an example 6 (the thickness of each class is about 1000A). The degree of vacuum at that time was  $6 \times 10^{-4}$  torr.

[0032] Light transmission, oxygen gas permeability, moisture vapor transmission, and a biodegradation rate were measured about the film obtained in examples 1-10 and the examples 1-5 of a comparison. A result is shown in a table 1.

[0033]

[A table 1]

表 1.

	光線透過率(%)		酸素ガス 透過率 <sup>*1</sup>	水蒸気 透過率 <sup>*2</sup>	生分解速度(%)	
	400nm	600nm			20日	40日
実施例 1	105.6	108.6	1.0	1.6	7.2	8.5
実施例 2	103.9	104.2	0.9	1.5	7.2	8.5
実施例 3	105.0	108.5	1.3	1.8	7.3	8.7
実施例 4	103.7	108.0	1.5	2.1	7.4	8.8
実施例 5	103.1	108.4	1.5	2.0	7.4	8.8
実施例 6	102.4	105.9	1.5	1.9	7.5	8.8
実施例 7	104.0	106.5	1.5	2.1	7.5	8.8
実施例 8	102.5	105.7	1.5	2.5	7.4	8.7
実施例 9	104.8	106.0	1.8	2.2	7.5	8.8
実施例 10	107.2	107.9	1.0	1.3	7.4	8.8
比較例 1	100.0	100.0	1000	450	7.2	8.5
比較例 2	100.0	100.0	1000	450	7.2	8.5
比較例 3	83.0	93.2	10.2	3.2	7.5	8.8
比較例 4	105.5	108.0	560	350	7.5	8.8
比較例 5	8.6	9.3	0.3	0.4	7.2	8.7

\*1 cc/m<sup>2</sup> and day-atm \*2 g/m<sup>2</sup> and day [0034]

[Effect of the Invention] By this invention, the biodegradable plastic which has advanced barrier nature and high visible-ray transmission (visible-ray transmission more than plastics before vapor-depositing) came to be obtained. In addition, the biodegradation rate of the biodegradable plastic of this invention is equivalent to the biodegradable plastic which does not have a thin film layer.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-34807

(43)公開日 平成10年(1998)2月10日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 32 B	9/00		B 32 B	9/00
C 08 H	1/00	NVD	C 08 H	1/00
C 08 L	1/02 3/02	LAN LAV	C 08 L	1/02 3/02
	29/04	LGS		29/04
				LGS

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全5頁)

(21)出願番号 特願平8-198599

(22)出願日 平成8年(1996)7月29日

(71)出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72)発明者 柳沼 昌希

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン  
キ製造株式会社内

(72)発明者 町田 敏則

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン  
キ製造株式会社内

(54)【発明の名称】 バリヤー性を有する生分解性プラスチック

(57)【要約】

【課題】微生物、菌などによって分解し、高度なバリヤー性と無色透明性に優れるプラスチックの提供。

【解決手段】多糖類を含有する生分解性プラスチック

(A)の片面または両面に、珪素酸化物及び金属フッ化物からなる薄膜層(B)を形成してなるバリヤー性を有する生分解性プラスチック。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】多糖類を含有する生分解性プラスチック(A)の片面または両面に、珪素酸化物及び金属フッ化物からなる薄膜層(B)を形成してなるバリヤー性を有する生分解性プラスチック。

【請求項2】生分解性プラスチック(A)が、さらにタンパク質を含有することを特徴とする請求項1記載のバリヤー性を有する生分解性プラスチック。

【請求項3】薄膜層(B)の金属フッ化物が、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化バリウム、フッ化ナトリウムおよびフッ化アルミニウムから選ばれる一種または二種以上である請求項1または2記載のバリヤー性を有する生分解性プラスチック。

【請求項4】薄膜層(B)を構成するけい素酸化物／金属フッ化物の組成比が、99.5～80モル%／0.5～20モル%である請求項1ないし3いずれか1項に記載のバリヤー性を有する生分解性プラスチック。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微生物、菌などによって生分解することができ、高度なバリヤー性と無色透明性を有するプラスチックに関する。本発明のバリヤー性を有する生分解性プラスチックは、食品、医薬品、タバコ、電子材料、化粧品等の包装材や、産業、農業等の資材として好適に用いられる。

## 【0002】

【従来の技術】プラスチックは、軽量性、安全性、耐食性、電気絶縁性、成形性などの優れた性質を持ち、各種産業全般で大量に生産、消費されている。しかし、一度利用された後にリサイクルされることは少なく、リサイクルされる場合であっても、最終的には廃棄物となり、何らかの処分を必要とする。プラスチックを最終処分する場合は、焼却または埋立が主流であるが、それに伴う公害問題が取り上げられ、世界的に関心が高まっている。そこで、自然環境で分解するプラスチックの研究が進んでいる。

【0003】例えば、特開平5-170888号公報には、水溶性高分子化合物からなる膜状基材に金属蒸着層が存在していることを特徴とするガスバリヤ性水溶性フィルムが開示されている。このフィルムは、金属蒸着層が存在しているため、ガスバリヤ性及び耐候性を有し、さらに微生物により基材フィルムが生分解し金属蒸着層が回収可能であるという特徴を持つ。しかし、金属蒸着層は不透明であり、商品を包装する場合には中身が見えないといった欠点があった。

【0004】一方、珪素酸化物の蒸着フィルムは、アルミ泊やアルミ蒸着フィルムのように不透明ではなく可視光線を透すため、中身を見せる包装材に実用化されている。具体的には、食品を中心とした包装分野では、特開

昭49-41469号公報、特開昭59-51051号公報、特開昭61-33936号公報、特開昭61-279134号公報、特開昭62-103139号公報、特開平1-297237号公報、特開平5-239622号公報等に記載されるように、珪素酸化物の蒸着フィルムが「ハイガスバリヤーフィルム」として開発されている。しかし、これらの基材フィルムは生分解性はない、処分方法は焼却または埋立のいずれかであるため、環境破壊につながっている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、微生物、菌などによって分解し、高度なバリヤー性と無色透明性に優れるプラスチックの提供にある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、多糖類を含有する生分解性プラスチックに、珪素酸化物及び金属フッ化物からなる薄膜層を形成することにより、微生物、菌などによって分解し、高度なバリヤー性と無色透明性に優れるプラスチックが得られることを見出し、本発明に至った。

【0007】すなわち、本発明は、多糖類を含有する生分解性プラスチック(A)の片面または両面に、珪素酸化物及び金属フッ化物からなる薄膜層(B)を形成してなるバリヤー性を有する生分解性プラスチックに関する。また、本発明は、生分解性プラスチック(A)が、さらにタンパク質を含有することを特徴とする上記バリヤー性を有する生分解性プラスチックに関する。さらに、本発明は、薄膜層(B)の金属フッ化物が、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化バリウム、フッ化ナトリウムおよびフッ化アルミニウムから選ばれる一種または二種以上である上記バリヤー性を有する生分解性プラスチックに関する。さらに、本発明は、薄膜層(B)を構成するけい素酸化物／金属フッ化物の組成比が、99.5～80モル%／0.5～20モル%である上記バリヤー性を有する生分解性プラスチックに関する。

【0008】生分解性プラスチック(A)は、多糖類および必要に応じてタンパク質を含有し、土壤中の菌や微生物による酵素で分解または粉々に崩壊するプラスチックである。多糖類としては、澱粉、セルロース、グリコーゲン等が挙げられる。さらに詳しくは、澱粉としては米、小麦、大豆、トウモロコシ、ジャガイモ等から得られる澱粉、セルロースとしてはパルプ、綿リンター等から得られるセルロースが挙げられる。タンパク質としては、ツエイン、グルテリン、カゼイン、コラーゲン、ゼラチン等が挙げられる。

【0009】生分解性プラスチック(A)は、生分解性を有するポリビニルアルコール、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカプロラクトン等の合成高分子や、ガラクトース、グルコース、フラクトース等の单糖類を含有し

ても良い。また、微生物が生産する生分解性ポリエスチルを含有しても良い。さらに、生分解性プラスチック

(A) は、可塑剤としてグリセリン等、充填剤としておがくず、木皮、新聞紙等の廃物や、クレー、カーボンブラック、フライアッシュ等の無機物、植物油等も天然物で有れば含有しても良い。

【0010】また、生分解性プラスチック (A) は、生分解性を有さない合成高分子を含有しても良い。ただし、生分解性を有さない合成高分子は、菌や微生物により分解しないので、自然界に飛散しても問題とならない大きさでなければならない。生分解性プラスチック

(A) は、上記配合構成物をカレンダー法、インフレーション法、Tダイキャスト法、射出成形法、押出成形法、ブロー成形法、真空プレス法等の従来の公知の方法で所望の形状（フィルム、シート、トレー、ボトル、管状等）に成形した物であり、形状の如何は問わない。また、生分解性プラスチック (A) には、同種または異種の生分解性プラスチックを公知の接着剤を介して積層しても構わない。

【0011】生分解性プラスチック (A) は、接着性付与のために予めコロナ処理やプラズマ処理、火炎処理されているものでも構わない。また、予め界面活性剤系や高分子電解質系等の有機系の易接着剤が塗工されているものでも構わない。生分解性プラスチック (A) の厚さは、用途により様々であるが、6～500 μmの範囲が好ましい。

【0012】薄膜層 (B) を構成するけい素酸化物は、 $\text{SiO}_x$  ( $X = 1.0$  以上、 $2.0$  未満) で称される範囲内であれば特に限定されず、 $\text{SiO}_x$ ,  $\text{Si}_x\text{O}_{1-x}$ ,  $\text{Si}_x\text{O}_y$  等が含まれる。また、物性に悪影響のない範囲であれば、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウムと酸化けい素との共酸化物を含んでも構わない。けい素酸化物に、マグネシウム酸化物やけい素酸化物とマグネシウム酸化物の共酸化物を併用する場合、その混合比は、けい素酸化物/マグネシウム酸化物または共酸化物 = 99.5～80 モル% / 0.5 モル%～20 モル%程度である。

【0013】薄膜層 (B) を構成する金属フッ化物としては、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化バリウム、フッ化ナトリウム、フッ化アルミニウム等が挙げられる。中でも、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化アルミニウムが特に好ましい。薄膜層 (B) を構成するけい素酸化物/金属フッ化物の組成比は、99.5～80 モル% / 0.5～20 モル%の範囲が好ましく、特に 95～90 モル% / 5～10 モル%の範囲が好ましい。

【0014】薄膜層 (B) は、真空薄膜形成法により、直接生分解性プラスチック (A) 上に形成することが好ましい。真空薄膜形成法としては、巻き取り連続方式、枚葉方式のどちらでも良く、PVD 法である真空蒸着、

イオンプレーティング、スパッタリング等や CVD 法であるプラズマ CVD 等を用いることができる。さらに、真空蒸着の加熱方法としては、その蒸着中にスラッシュと呼称される蒸着飛沫が発生しなければ、あるいは支障なく取り除ける程度に少なければ特に制限はなく、高周波誘導加熱、抵抗加熱、電子線加熱などの公知の加熱方法を用いることができる。真空蒸着の蒸発源としては一般的なルツボ方式でもかまわないが、特開平1-252768号公報に開示される蒸発原料を連続的に供給排出する方式も適用できる。

【0015】生分解性プラスチック (A) 上に形成される薄膜層 (B) は、薄膜の状態になったときに、けい素酸化物と金属フッ化物がほとんど化合していれば良く、形成される膜の原料はけい素酸化物、金属フッ化物、シリコン、有機けい素化合物等の無機化合物や有機化合物の単独または混合物の何れでも構わない。つまり、真空蒸着等の方法により、けい素酸化物と金属フッ化物の混合物を原料とし直接生分解性プラスチック (A) 上に薄膜層 (B) を形成させても、また金属または有機金属化合物のような金属を含む化合物を酸化またはフッ化せながら真空蒸着し薄膜層 (B) としても、また金属フッ化物とけい素を生分解性プラスチック (A) 上に真空蒸着により形成させ、後工程でその蒸着層を酸化処理して薄膜層 (B) としても構わない。酸化処理の方法としては生分解性プラスチック (A) の使用可能温度範囲内で処理を行う方法なら特に限定されず、蒸着中の酸素ガス導入法、放電処理法、酸素プラズマ法、熱酸化法等があげられる。

【0016】薄膜層 (B) の厚さは、使用する生分解性プラスチック (A) に合わせて選定されるが、50～2000 オングストロームが好ましい。さらに好ましくは 1000～1500 オングストロームであり、300～1200 オングストロームが特に好ましい。形成される薄膜層 (B) は、最終的に薄膜層の必要機能が得られていれば、2重積層や多重積層でもよく、異種類のけい素酸化物や金属フッ化物を積層しても構わない。

#### 【0017】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されない。なお、実施例における試験方法は以下のとおりである。光線透過率：日本分光社の分光光度計「U-best 30」を使用し、400 nm 及び 600 nm の波長における透過率を測定した。なお、リファレンスは、蒸着に用いたプラスチックフィルム（未蒸着）である。

酸素ガス透過率：ASTM D 3985 に準拠し、米国モダンコントロール社の OXTTRAN-TWIN を用いて、25°C、100% RH の条件下で測定した。

水蒸気透過率：JIS Z 0208 に準拠し、塩化カルシウム（無水）を用いて、40°C、90% RH の条件 50 下で測定した。

5

生分解速度: ASTM D 5338 (管理されたコンポスト中での好気的生分解) に準拠し、20日後および40日後に  $\text{CO}_2$  発生量を測定し、 $\text{CO}_2$  の理論発生量に対する実際に発生した  $\text{CO}_2$  量の割合 (%) を求めた。

【0018】〔実施例1〕ガラクトース、ジャガイモ澱粉およびグリセリンを10重量%、8.5重量%、5重量%の割合で配合し沸騰水に固体分が3重量%となるように攪拌溶解した。溶解後、110°Cで減圧単蒸留により固体分が8重量%になるまで濃縮した。これを130°Cの熱カレンダーローラー上にドクターナイフで均一に塗布乾燥し未延伸フィルムを得た。さらに長さ方向に70°Cの熱ローラーで延伸して厚さ4.5 μmのフィルムを得た。得られたフィルムの片面に、特開平1-25276号公報に記載された蒸発原料を連続的に供給排出する方式の連続巻取り式抵抗加熱方式の真空蒸着装置を使い、けい素と二酸化けい素とフッ化マグネシウムの混合物（混合比4.4モル%：4.4モル%：1.2モル%）を1350°Cで加熱真空蒸着した（厚みは約1200オングストローム）。その時の真空度は、 $3 \times 10^{-4}$  torr であった。

【0019】〔実施例2〕ガラクトース、ジャガイモ澱粉、ツエインおよびグリセリンを10重量%、8.4重量%、3重量%、3重量%の割合で配合し、実施例1と同様の方法で得られた厚さ4.0 μmのフィルムの両面に、実施例1と同様の真空蒸着装置を用い、けい素と二酸化けい素とフッ化マグネシウムの混合物（混合比4.4モル%：4.4モル%：1.2モル%）を1350°Cで加熱真空蒸着した（各層の厚みは約1200オングストローム）。その時の真空度は、 $3 \times 10^{-4}$  torr であった。

【0020】〔実施例3〕澱粉を主成分とし微生物に完全分解性の変性ポリビニルアルコールを副成分とする厚さ3.5 μmの生分解性フィルム（日本合成化学社製「マターピーフィルム」）の片面に、実施例1と同様の真空蒸着装置を用い、けい素と二酸化けい素とフッ化マグネシウムの混合物（混合比4.4モル%：4.4モル%：1.2モル%）を1350°Cで加熱真空蒸着した（厚みは約1000オングストローム）。その時の真空度は、 $3 \times 10^{-4}$  torr であった。

【0021】〔実施例4〕実施例3と同様の厚さ3.5 μmの生分解性フィルム「マターピーフィルム」の両面に、実施例1と同様の真空蒸着装置を用い、一酸化けい素とフッ化マグネシウムの混合物（混合比9.8モル%：2モル%）を1300°Cで加熱真空蒸着した（各層の厚みは約1000オングストローム）。その時の真空度は、 $4 \times 10^{-4}$  torr であった。

【0022】〔実施例5〕実施例3と同様の厚さ3.5 μmの生分解性フィルム「マターピーフィルム」の片面に、枚葉方式蒸着装置（ULVAC社製「EBH-

6

6」）を用い、けい素と二酸化けい素とフルステライト（ $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MgO}$ ：二酸化けい素と酸化マグネシウムの共酸化物）とフッ化マグネシウムの混合物（混合比4.2モル%：4.2モル%：4モル%：1.2モル%）を1350°Cで加熱真空蒸着した（厚みは約800オングストローム）。その時の真空度は、 $3 \times 10^{-4}$  torr であった。

【0023】〔実施例6〕実施例3と同様の厚さ3.5 μmの生分解性フィルム「マターピーフィルム」の片面に、実施例1で用いた真空蒸着装置の蒸発源の加熱方式を抵抗加熱方式から電子線加熱方式に変更した真空蒸着装置を用い、けい素と二酸化けい素とフッ化カルシウムの混合物（混合比4.8モル%：4.8モル%：4モル%）を1330°Cで加熱真空蒸着した（厚みは約1000オングストローム）。その時の真空度は、 $5 \times 10^{-4}$  torr であった。

【0024】〔実施例7〕実施例3と同様の厚さ3.5 μmの生分解性フィルム「マターピーフィルム」の片面に、実施例5と同様の蒸着装置を用い、一酸化けい素とフッ化ストロンチウムの混合物（混合比6.0モル%：4.0モル%）を1370°Cで加熱真空蒸着した（厚みは約1000オングストローム）。その時の真空度は、 $4 \times 10^{-4}$  torr であった。

【0025】〔実施例8〕実施例3と同様の厚さ3.5 μmの生分解性フィルム「マターピーフィルム」の片面に、実施例1と同様の蒸着装置を用い、一酸化けい素とフッ化バリウムの混合物（混合比9.5モル%：5モル%）を1350°Cで加熱真空蒸着した（厚みは約1000オングストローム）。その時の真空度は、 $3 \times 10^{-4}$  torr であった。

【0026】〔実施例9〕実施例3と同様の厚さ3.5 μmの生分解性フィルム「マターピーフィルム」の片面に、実施例1と同様の蒸着装置を用い、けい素と二酸化けい素とフッ化ナトリウムの混合物（混合比4.4モル%：4.4モル%：1.2モル%）を1350°Cで加熱真空蒸着した（厚みは約1200オングストローム）。その時の真空度は、 $3 \times 10^{-4}$  torr であった。

【0027】〔実施例10〕実施例3と同様の厚さ3.5 μmの生分解性フィルム「マターピーフィルム」の両面に、実施例1と同様の蒸着装置を用い、珪素と二酸化けい素とフッ化アルミニウムの混合物（混合比4.4モル%：4.4モル%：1.2モル%）を1350°Cで加熱真空蒸着した（各層の厚みは約1200オングストローム）。その時の真空度は、 $5 \times 10^{-4}$  torr であった。

【0028】〔比較例1〕実施例1と同様の厚さ4.5 μmの生分解性フィルム（薄膜層なし）。

〔比較例2〕実施例3と同様の厚さ3.5 μmの生分解性フィルム「マターピーフィルム」（薄膜層なし）。

50 【0029】〔比較例3〕実施例3と同様の厚さ3.5 μ

mの生分解性フィルム「マターピーフィルム」の片面に、実施例1と同様の蒸着装置を用い、けい素と二酸化けい素の混合物（混合比50モル%：50モル%）を1400°Cで加熱真空蒸着した（厚みは約800オングストローム）。その時の真空度は、 $5 \times 10^{-4}$  torrであった。

【0030】【比較例4】実施例3と同様の厚さ35μmの生分解性フィルム「マターピーフィルム」の両面に、実施例1と同様の蒸着装置を用い、フッ化マグネシウムを1300°Cで加熱真空蒸着した（各層の厚みは約800オングストローム）。その時の真空度は $2 \times 10^{-4}$  torrであった。

表1.

	光線透過率(%)		酸素ガス 透過率 <sup>*1</sup>	水蒸気 透過率 <sup>*2</sup>	生分解速度(%)	
	400nm	600nm			20日	40日
実施例1	105.6	108.6	1.0	1.6	72	85
実施例2	103.9	104.2	0.9	1.5	72	85
実施例3	105.0	108.5	1.3	1.8	73	87
実施例4	103.7	106.0	1.5	2.1	74	88
実施例5	103.1	106.4	1.5	2.0	74	88
実施例6	102.4	105.9	1.5	1.9	75	88
実施例7	104.0	106.5	1.5	2.1	75	88
実施例8	102.5	105.7	1.5	2.5	74	87
実施例9	104.8	106.0	1.8	2.2	75	88
実施例10	107.2	107.9	1.0	1.3	74	88
比較例1	100.0	100.0	1000	450	72	85
比較例2	100.0	100.0	1000	450	72	85
比較例3	83.0	93.2	10.2	3.2	75	88
比較例4	105.5	108.0	560	350	75	88
比較例5	8.6	9.3	0.3	0.4	72	87

\*1 cc/m<sup>2</sup> · day · atm

\*2 g/m<sup>2</sup> · day

#### 【0034】

【発明の効果】本発明により、高度なバリヤー性と高い可視光線透過率（蒸着を施す前のプラスチック以上の可

【0031】【比較例5】実施例3と同様の厚さ35μmの生分解性フィルム「マターピーフィルム」の両面に、実施例6と同様の蒸着装置を用い、アルミニウムを1100°Cで加熱真空蒸着した（各層の厚みは約100オングストローム）。その時の真空度は $6 \times 10^{-4}$  torrであった。

【0032】実施例1～10および比較例1～5で得られたフィルムについて光線透過率、酸素ガス透過率、水蒸気透過率、生分解速度を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0033】

【表1】

30 視光線透過率)を有する生分解性プラスチックが得られるようになった。なお、本発明の生分解性プラスチックの生分解速度は、薄膜層を有さない生分解性プラスチックと同等である。